

**MENU** **SEARCH** **INDEX** **DETAIL** **NEXT**

1 / 5

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-319154

(43)Date of publication of application : 08.12.1995

(51)Int.Cl. G03F 7/004  
 G03F 7/004  
 G03F 7/027  
 G03F 7/028  
 G03F 7/033  
 H05K 3/00  
 H05K 3/06  
 H05K 3/18

(21)Application number : 06-112882 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

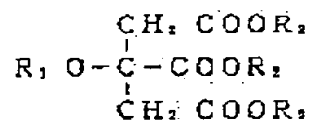
(22)Date of filing : 26.05.1994 (72)Inventor : MATSUDA HIDEKI  
 ARIHISA SHINJI

### (54) NOVEL PHOTOPOLYMERIZABLE RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain this photopolymerizable resin compsn. suitable for a dry film photoresist, having superior performance.

CONSTITUTION: This photopolymerizable resin compsn. contains 20-90wt.% polymer having a carboxyl group content of 100-600 (expressed in terms of acid equiv.) and a wt. average mol.wt. of 20,000-500,000, 5-60wt.% photopolymerizable monomer having at least two terminal ethylene groups, 0.01-20wt.% photopolymn. initiator and 1-20wt.% compd. represented by the formula (where R1 its H or acetyl and R2 is 1-8C alkyl) as essential components.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-319154

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

| (51) Int. Cl. <sup>4</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|-----|--------|
| G 0 3 F                    | 7/004 | 5 0 1  |     |        |
|                            |       | 5 1 2  |     |        |
|                            | 7/027 | 5 0 2  |     |        |
|                            | 7/028 |        |     |        |
|                            | 7/033 |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

|           |                 |          |  |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平6-112882     | (71) 出願人 | 000000033<br>旭化成工業株式会社<br>大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22) 出願日  | 平成6年(1994)5月26日 | (72) 発明者 | 松田 英樹<br>静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内            |
|           |                 | (72) 発明者 | 有久 慎司<br>静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内            |

(54) 【発明の名称】 新しい光重合性樹脂組成物

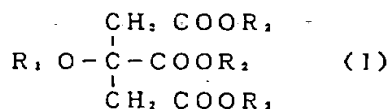
(57) 【要約】

【目的】 優れた性能を有するドライフィルムフォトリソストに好適な光重合性樹脂組成物を提供する。

【構成】 以下の①～④を必須成分とする光重合性樹脂組成物。

①カルボキシル基含有量が酸当量で100～600、重量平均分子量が2万～50万の重合体20～90重量%、②少なくとも二つの末端エチレン基を持つ光重合性モノマー5～60重量%、③光重合開始剤0.01～20重量%、および④下記一般式(1)で示される化合物1～20重量%。

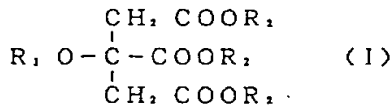
【化1】

(ここでR<sub>1</sub>は水素またはアセチル基、R<sub>2</sub>は炭素数1～8のアルキル基を表す)

【特許請求の範囲】

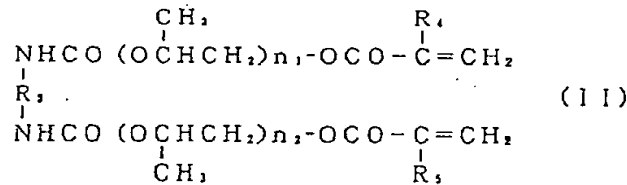
【請求項1】 ①カルボキシル基含有量が酸当量で100～600、重量平均分子量が2万～50万の重合体20～90重量%、②少なくとも二つの末端エチレン基を持つ光重合性モノマー5～60重量%、③光重合開始剤0.01～20重量%、および④下記一般式(1)で示される化合物1～20重量%を含有してなることを特徴とする光重合性樹脂組成物。

【化1】



10

\*



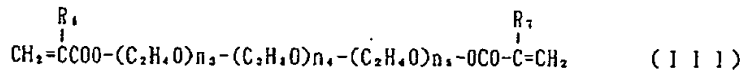
(ここでR<sub>1</sub>は炭素数4～12のジイソシアナート残基、R<sub>2</sub>は炭素数1～8のアルキル基を表す。)

基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素またはメチル基、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>は1※

2  
\* (ここでR<sub>1</sub>は水素またはアセチル基、R<sub>2</sub>は炭素数1～8のアルキル基を表す)

【請求項2】 少なくとも二つの末端エチレン基を持つ光重合性モノマーが、下記一般式(11)または(111)を含む化合物であることを特徴とする請求項1記載の光重合性樹脂組成物。

【化2】



(ここでn<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>は3～20の整数、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素またはメチル基を表す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板作成に適したアルカリ現像可能な光重合性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント配線板作成用のレジストとして支持層と光重合性層より成るいわゆるドライフィルムフォトリソグランド(以下DFRと略称)が用いられている。DFRは、一般に支持層上に光重合性組成物から成る光重合性層を積層し、多くの場合、さらに該組成物上に保護用のフィルムを積層することにより調整される。光重合性層としては、現像液として弱アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型が一般的である。

【0003】DFRを用いてプリント配線板を作成するには、まず保護フィルムを剥離した後、銅張り積層板等の永久回路作成用基板上にラミネーター等を用いDFRを積層する。次に必要により支持層を剥離し、配線パターンマスクフィルム等を通し露光を行う。露光後に支持層がある場合は必要に応じて支持層を剥離し、アルカリ水溶液により未露光部分の光重合性層を溶解、もしくは

分散除去し、基板上に硬化レジスト画像を形成する。形成されたレジスト画像をマスクとして基板の金属表面をエッチング、またはめっきによる処理を行い、次いでレジスト画像を現像液よりも強いアルカリ水溶液を用いて剥離して、プリント配線板等を形成する。特に最近では工程の簡便さから貫通導通孔(スルーホール)を硬化膜で覆い、その後エッチングするいわゆるテンティング法が多用されている。

【0004】エッチングは塩化第二銅、塩化第二鉄、銅アンモニア錯体溶液などが用いられるが、現像やエッチングの工程でスプレー等の圧力により、硬化膜が破れると、内部の導体が除去されて、断線になり不良につながる。そのため破れない強靱な膜強度、及び柔軟性が要求される。一方、DFRは三層構造のロール状態で保存されるため、保存時に端面から光重合性層がはみだし、いわゆるコールドフローという現象が起こることがあり、取扱い上好ましくない。さらに、未露光の光重合性層が硬いと、基板にDFRをラミネートした後、カッター等で切断するときに、光重合性層がちぎれて切り屑となる。いわゆるカッターチップが発生し、それが基板表面に付着すると露光時の欠点につながり、重大な支障を及ぼすことになる。また、未露光の光重合性層が硬いと、それを基板上にラミネートした時に密着性が悪く、凹凸の

有る基板表面においては、光重合性層が凹凸をうめることができず空間を生じることが有る。エッチングレジストとして使用した場合にこのようなことが生じると、エッチング液が浸透するため、断線、欠け等の不良につながる。

【0005】現在広く用いられているDFRの光重合性層は、(1)少なくとも一個のエチレン性を有し、光重合開始剤によって重合体を形成できる不飽和化合物、

(2)熱可塑性有機重合体結合剤、(3)光重合開始剤、および(4)その他の添加剤からなる組成物から構成されている。(特公昭50-9177号公報、特公昭57-21697号公報)。前記不飽和化合物としては、脂肪族系多価アルコールのアクリル酸及びメタクリル酸エステルが最も一般的で、トリメチロールプロパントリアクリレートペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート等の少なくとも二個の不飽和基を持つものが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】コールドフローを改良するためには、結合剤の配合割合を相対的に増加させれば良いが、そうするとカットチップが発生するし、また基板への追従性が低下する。また、テンティング膜の柔軟性、および強度が低下する。カットチップを発生させなくするには、結合剤の配合割合を相対的に減少させれば良いが、そうするとコールドフローや、現像性の悪化、剥離時間が増加するという問題点が生じた。

【0007】従来、これらの問題の改良には、トルエンスルホンアミドなどの可塑剤を用いることがあったが、従来知られていた可塑剤では、上記問題点の解決には至らなかった。

【0008】

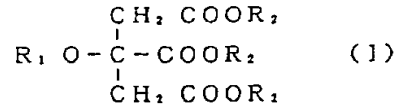
【課題を解決するための手段】上記の課題を解決すべく検討を重ねた結果、下記一般式(1)の化合物を添加した光重合性組成物が、DFRに用いた場合に、硬化レジストの柔軟性が良好、テント膜強度が強靱、コールドフロー性と基板への追従性が良好、常温での保存が6ヶ月以上可能、未露光時のDFRのカット時にチップが発生しない、などの優れた特性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明は、①カルボキシル基含有量が酸当量で100~600、重量平均分子量が2万~50万の重合体20~90重量%、②少なくとも二つの末端エチレン基を持つ光重合性モノマー5~60重量%、③光重合開始剤0.01~20重量%、および④下記一般式(1)で示される化合物1~20重量%を含有してなることを特徴とする光重合性樹脂組成物に関する

る。

【0010】

【化4】



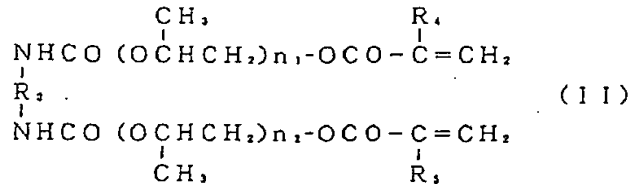
【0011】(ここでR<sub>1</sub>は水素またはアセチル基、R<sub>2</sub>は炭素数1~8のアルキル基を表す)

一般式(1)において、R<sub>1</sub>は水素またはアセチル基、R<sub>2</sub>は炭素数が1~8のアルキル基であり、特に好ましいのは、炭素数が2~6のアルキル基である。具体的な例としては、クエン酸トリブチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ-n-ブチル、アセチルクエン酸トリ-n-ブチル等が挙げられる。

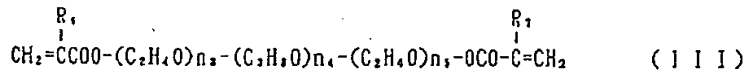
【0012】上記光重合性樹脂組成物を構成する少なくとも二つの末端エチレン基を持つ光重合性モノマー②の例としては、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、またポリブレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、およびウレタン基を含有する多官能(メタ)アクリレート等がある。好ましい例としては、一般式(11)および(111)で表されるものが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、その他の多官能、または単官能モノマーと併用しても良い。また、一般式(11)と(111)のモノマーを併用する系も望ましく、これらのモノマーを使用することにより、追従性が良好で柔軟、かつ強靱なテンティング膜が得られる。

【0013】

【化5】



【0014】(ここでR<sub>1</sub>は炭素数4~12のジイソシアネート残基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は水素またはメチル基、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>は1~15の整数を表す) \* 【0015】 [化6]



【0016】(ここでn<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>は3~20の整数、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素またはメチル基を表す)

(11)で表される化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートまたは2、2、4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物と、一分子中にヒドロキシル基と(メタ)アクリル基を有する化合物(例えば、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、オリゴプロピレングリコールモノメタクリレート等)とのウレタン化合等がある。これらは公知の方法により合成できる。

【0017】一般式(111)で表される化合物において、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>が3よりも小さいと当該化合物の沸点が低下して、レジストの臭気が強くなり、使用が著しく困難になる。また、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>が20を越えると単位重量あたりの光活性部位の濃度が低くなるため、実用的感度が得られない。一般式(111)で表される化合物は市販されているし、プロピレンオキシドとエチレンオキシドを反応させ得られた生成物を適当な酸触媒の存在下でアクリル酸またはメタクリル酸によりエステル化する方法により合成することもできる。

【0018】これらのモノマーは、一種類でも二種類以上を併用してもよい。使用量は5~60重量%の範囲から選ばれ、5重量%未満では、感度、膜強度の点で充分ではなく、60重量%を越えるとDFRに用いた場合に保存時の光重合性層のはみ出しが著しくなるため好ましくない。本発明に用いる重合体①中に含まれるカルボキシル基の量は酸当量で100~600である必要があり、300~400が好ましい。また分子量は2万~50万である必要があり、より好ましくは4万~20万である。ここで酸当量とはその中に1当量のカルボキシル基を有するポリマーの重量をいう。重合体中のカルボキシル基はDFRにアルカリ水溶液に対する現像性や剥離性を与えるために必要である。酸当量が100未満では、塗工溶媒または他の組成物、例えばモノマーとの相溶性が低下し、600を越えると現像性や剥離性が低下する。また、分子量が50万を超えると現像性が低下

し、2万未満では光重合性積層体に用いたとき光重合層の厚みを均一に維持することが困難になるし、現像液に対する耐性が悪化する。なお酸当量の測定は、平沼レポートティングタイトレーターCOMTITE-7を用い、0.1N水酸化ナトリウムで電位差滴定法により行われる。また、分子量は日本分光製ゲルパーミューションクロマトグラフィー(ポンプ:TRIROTAR-V、カラム:Shodex A-80M 2本直列、移動相溶媒:THF、ポリスチレン標準サンプルによる検量線使用)により重量平均分子量として求められる。

【0019】該重合体①は、下記の2種類の単量体の中より各々一種またはそれ以上の単量体を共重合させることにより得られる。第一の単量体は分子中に重合性不飽和基を一個有するカルボン酸または酸無水物である。例えば(メタ)アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステル等である。第二の単量体は非酸性で、分子中に重合性不飽和基を一個有し、光重合性層の現像性、エッチングおよびめっき工程での耐性、硬化膜の可とう性等の種々の特性を保持するように選ばれる。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類がある。また酢酸ビニル等のビニルアルコールのエステル類や、スチレンまたは重合可能なスチレン誘導体等がある。また上記の重合性不飽和基を分子中に一個有するカルボン酸または酸無水物のみの重合によっても得ることができる。

【0020】光重合性組成物に含有される重合体①の量は、20~90重量%の範囲であり、好ましくは30~70重量%である。重合体の量が20重量%未満または90重量%を超えると、露光によって形成される硬化画像が十分にレジストとしての特性、例えばテンディング、エッチング、各種めっき工程において十分な耐性を有しない。

【0021】本発明に用いることのできる光重合開始剤

③としては、各種の活性光線、例えば紫外線などにより活性化され重合を開始する公知の開始剤があげられる。たとえば、2-エチルアントラキノン、オクタエチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、2,3-ジメチルアントラキノン、3-クロロ-2-メチルアントラキノンなどのキノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン〔4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン〕、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどのベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物、チオキサントン類とアルキルアミノ安息香酸の組み合わせ、例えばエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、2-クロルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、イソプロピルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチルとの組み合わせ、また2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体とミヒラーズケトンとの組み合わせ、さらに2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体とベンジルジメチルケタールとミヒラーズケトンとの組み合わせ、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2- $\alpha$ -ベンゾイルオキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-( $\alpha$ -エトキシカルボニル)オキシム等のオキシムエステル類等がある。これらの開始剤はそれぞれ単独で用いても、併用して用いても構わない。開始剤の好ましい例としては、ジエチルチオキサントン、クロルチオキサントン等のチオキサントン類、ジメチルアミノ安息香酸エチル等のジアルキルアミノ安息香酸エステル類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、およびこれらの組み合わせをあげることができる。

【0022】本発明の光重合性組成物に含有される光重合開始剤の量は、0.01重量%~20重量%であり、好ましくは、0.05重量%~10重量%である。光重合開始剤が20重量%を超えると光重合性組成物の活性吸収率が高くなり、光重合積層体として用いた時光重合層の底の部分の重合による硬化が不十分になる。また

0.01重量%未満では充分な感度が出なくなる。

【0023】本発明の光重合性組成物の熱安定性、保存安定性を向上させるために、光重合性組成物に重合禁止剤を含有させることは好ましいことである。例えば、*p*-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、*tert*-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、ジフェニルニトロソアミン等が挙げられる。本発明の光重合性組成物は、染料、顔料等の着色物質を含有してもよい。例えばフクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、バラマジェンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等が挙げられる。

【0024】また光照射により発色する発色系染料を含有してもよい。発色系染料としては、ロイコ染料またはフルオラン染料と、ハロゲン化合物との組み合わせがある。例えば、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン〔ロイコクリスタルバイオレット〕、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン〔ロイコマラカイトグリーン〕等が挙げられる。一方、ハロゲン化合物としては、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(*p*-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン、トリアジン化合物、等が挙げられる。

【0025】トリアジン化合物としては、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジンが挙げられる。また、トリプロモメチルフェニルスルホンとロイコ染料との組み合わせや、トリアジン化合物とロイコ染料との組み合わせが有用である。

【0026】さらに、本発明の光重合性樹脂組成物に熱発色防止剤として、グリシジルエーテル化合物を少量添加しても良い。具体例としては、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールA-PO2モル付加ジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0027】DFR用の光重合性樹脂積層体とする場合には、上記光重合性樹脂組成物を含有した光重合性層

に、該光重合性層を支持する支持層を積層する。支持層としては、活性光を透過する透明なものが望ましい。活性光を透過する支持層としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルムなどが挙げられる。これらのフィルムは必要に応じて延伸されたものも使用可能である。厚みは薄い方が画像形成性、経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要等から10～30 $\mu$ mのものが一般的である。

【0028】支持層と積層した光重合性層の反対側の表面に、必要に応じて保護層を積層する。この保護層の重要な特性は、光重合性層との密着力について、支持層よりも保護層の方が充分小さく容易に剥離できることである。例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等がある。また、特開昭59-202457号公報に示された剥離性の優れたフィルムを用いることができる。光重合性層の厚みは用途において異なるが、印刷回路板作製用には5～100 $\mu$ m、好ましくは5～90 $\mu$ mであり、薄いほど解像度は向上する。また厚いほど膜強度が向上する。

【0029】次に、この光重合性樹脂積層体を用いた印刷回路板の作成工程は、従来技術に準ずるものであるが簡単に述べる。まず、ラミネーターを用い、保護層がある場合は、保護層を剥離した後、光重合性層を印刷回路板用基板の金属表面に加熱圧着し積層する。この時の加熱温度は一般的に40～160℃である。次に必要ならば支持層を剥離しマスクフィルムを通して活性光により画像露光する。次に、露光後光重合性層上に支持層がある場合には必要に応じてこれを除き、続いてアルカリ水溶液の現像液を用いて未露光部を現像除去する。アルカリ水溶液としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を用いる。

【0030】これらは光重合性層の特性に合わせて選択されるが、0.5%～3%の炭酸ナトリウム水溶液が一般的である。次に現像により露出した金属面をエッチング法または、めっき法のいずれか既知の方法をもちいて金属の画像パターンを形成する。その後、硬化レジスト画像は一般的に現像で用いたアルカリ水溶液よりも更に強いアルカリ性水溶液により剥離される。剥離用のアルカリ水溶液についても特に制限はないが、1%～5%の水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液が一般的に用いられる。さらに現像液や剥離液に少量の水溶性溶媒を加える事は可能である。

【0031】

【実施例】以下に実施例を示す。

【0032】

【実施例1】表1の実施例1の欄に記載の化合物を均一に溶解した。次にこの混合溶液を厚さ25 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、90℃の乾燥機中で5分乾燥して光重合性層の厚さ50 $\mu$ mの光重合性樹脂積層体を得た。その後光重合性層の、ポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に35 $\mu$ mのポリエチレンフィルムを張り合わせて積層フィルムを得た。一方、35 $\mu$ m圧延銅箔を積層した銅張積層板を湿式パフロール（スリーエム社製、商品名スコッチブライト#6002連）研磨した表面にこの積層フィルムのポリエチレンフィルムを剥しながら光重合性層をホットロールラミネーターにより105℃でラミネートして積層体を得た。

【0033】この積層体にマスクフィルムを通して、超高圧水銀ランプ（オーク製作所、HMW-201KB）により80mJ/cm<sup>2</sup>で光重合性層を露光した。続いてポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を約70秒スプレーして、未露光部分を溶解除去したところ良好な硬化画像を得た。以下の方法で評価した。

（1）コールドフロー性試験

上記積層体を2.5cm角に切断し、直径10cmの鉄板にはさみ、40℃、5分間、100kgの荷重をかけた。サンプルを取り出し光重合性層のはみ出し幅を測定した。以下のランク付けにより評価した。

【0034】○；300 $\mu$ m未満、ロール状態で、23℃の条件で6ヶ月以上コールドフロー無しで保存可能。

△；300 $\mu$ m以上600 $\mu$ m未満、同条件で1ヶ月以上6ヶ月未満コールドフロー無しで保存可能。

×；600 $\mu$ m以上、1ヶ月未満コールドフロー無しで保存可能。

（2）カットチップ評価

銅張り積層板に実施例記載の方法により積層体をラミネートして、カッターナイフにより積層板に沿って積層体を切断し、切断面を観察して以下の方法により評価した。

【0035】○；チップが飛びことなく、切断可能。

×；切断時チップ飛びが発生する。

（3）追従性評価試験

70 $\mu$ m圧延銅箔を積層した銅張り積層板に、あらかじめ市販のドライフィルムレジストを使って、ラミネート—露光—現像—エッチング—レジスト剥離を行い、ライン幅が100、110、120、130、140、150 $\mu$ mの線状の溝を作った。溝の深さは約10 $\mu$ mであった。

【0036】こうして作製した溝付き基板を用い、先と同様の方法で上記積層体をラミネートした。この積層体にマスクフィルムを通して、基板の溝に垂直になるようなラインパターン（ライン幅：125 $\mu$ m）を使用し

て、露光、現像により画像パターンを得た。さらに、50℃の塩化第二銅溶液を120秒スプレーし、レジストの無い部分の銅をエッチングした。最後に50℃の3%水酸化ナトリウム水溶液を約90秒スプレーして硬化レジストを剥離した。

【0037】こうして作られた銅ライン上で、あらかじめ溝のあった部分が断線していない箇所を数えxとした。反対にエッチングされて断線している箇所を数えyとし、次の計算式により断線率(%)を計算し、以下の方法によりランク付けした。

断線率(%) =  $100x / (x + y)$

○; 断線率が10%未満

△; 断線率が10%以上40%未満

×; 断線率が40%以上

#### (4) 柔軟性及び膜強度評価

直径5mmのスルーホールを有する銅張り積層板に、実施例1記載の方法により両面にラミネートし、パターンマスクを使用せずに露光、および現像して、片面の硬化膜を除去し、引っ張り試験機を使用して治具に突き刺し棒をセットして、5kgの荷重でスルーホールの膜の中心部を10mm/分の速度で押しつけた。その結果、膜が破れるまでの硬化膜の伸びと、その時の強度を測定した。

【0038】

【実施例2～8、比較例1～4】実施例1と同様の方法により、表1および表2記載の組成の光重合性樹脂積層体を得、フロー性試験、カットチップ試験、追従性試験、柔軟性および膜強度試験を行った。結果を表1および表2に示す。

<記号説明>

P : メタクリル酸メチル57重量%、メタアクリル酸23重量%、アクリル酸ブチル10重量%の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液(固形分濃度32%、重量平均分子量8.5万)

M-1: トリメチロールプロパントリアクリレート

M-2: ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタクリレート(日本油脂(株)製ブレンマーPP-1000)との反応物

M-3: 平均8モルのプロピレンオキシドを付加したポリプロピレングリコールにエチレンオキシドをさらに両端にそれぞれ平均3モル付加したグリコールのジメタクリレート

M-4: テトラプロピレングリコールジメタクリレート

A-1: ジエチルチオキサントン

A-2: p-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル

A-3: 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

A-4: 2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体

B-1: マラカイトグリーン

B-2: ロイコクリスタルバイオレット

B-3: トリプロモメチルフェニルスルホン

C-1: クエン酸トリブチル

C-2: アセチルクエン酸トリブチル

C-3: ポリエチレングリコール

C-4: リン酸トリブチル

【0039】

【表1】



|       | 実施例 1                          | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 組成成分  | P                              | 150   | 150   | 150   | 150   | 150   |
|       | M-1                            | 20    | 20    | 20    | 20    | 20    |
|       | M-4                            | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    |
|       | A-1                            | 0.4   | 0.4   |       | 0.4   | 0.4   |
|       | A-2                            | 2     | 2     |       | 2     | 2     |
|       | A-3                            |       | 2     | 2     |       |       |
|       | A-4                            |       | 0.1   | 0.1   |       |       |
|       | B-1                            | 0.5   | 0.5   |       | 0.5   | 0.5   |
|       | C-1                            | 5     | 5     |       |       |       |
|       | C-2                            |       | 5     | 5     |       |       |
|       | C-3                            |       |       |       | 5     |       |
|       | C-4                            |       |       |       |       | 5     |
|       | 共通： B-1 0.04, B-2 0.5, 繊維材料 10 |       |       |       |       |       |
| 加工性   | ○                              | ○     | ○     | ○     | ×     | ×     |
| 加工性評価 | ○                              | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 追随性   | ○                              | ○     | △     | △     | ○     | ○     |
| 柔軟性   | 1.0                            | 1.2   | 1.2   | 1.1   | 2.3   | 2.5   |
| 膜強度   | 520                            | 560   | 640   | 610   | 320   | 400   |

[0040]

[表2]

|       |     | 比較例 3                         | 比較例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |
|-------|-----|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 組成成分  | P   | 170                           | 130   | 150   | 150   | 150   | 150   |
|       | M-1 | 20                            | 20    |       |       |       |       |
|       | M-2 |                               |       | 20    |       | 10    | 20    |
|       | M-3 |                               |       |       | 20    | 10    |       |
|       | M-4 | 15                            | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    |
|       | A-1 | 0.4                           | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.4   |       |
|       | A-2 | 2                             | 2     | 2     | 2     | 2     |       |
|       | A-3 |                               |       |       |       |       | 2     |
|       | A-4 |                               |       |       |       |       | 0.1   |
|       | B-3 | 0.5                           | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |       |
|       | C-1 |                               |       |       |       |       |       |
|       | C-2 |                               |       | 5     | 5     | 5     | 5     |
|       |     | 共通： B-1 0.04, B-2 0.5, 硬化剤 10 |       |       |       |       |       |
| 加工性   |     | ○                             | ×     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 加工性評価 |     | ×                             | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 追従性   |     | ×                             | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 柔軟性   |     | 0.6                           | 1.9   | 2.9   | 2.8   | 2.9   | 2.9   |
| 膜強度   |     | 330                           | 370   | 760   | 740   | 790   | 840   |

【0041】

【発明の効果】本発明の光重合性樹脂組成物を用いたドライフィルムフォトレジストは、特に保存時のコールドフロー性が小さく、基板へのラミネート時における未露\*

\* 光膜のカットチップ性、および追従性が良好で、さらに露光後の硬化膜の柔軟性、および膜強度に優れた性能を示し、アルカリ現像型回路板作製用ドライフィルムレジストとして非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H05K 3/00  
3/06  
3/18

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

F  
H  
D 7511-4E